

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

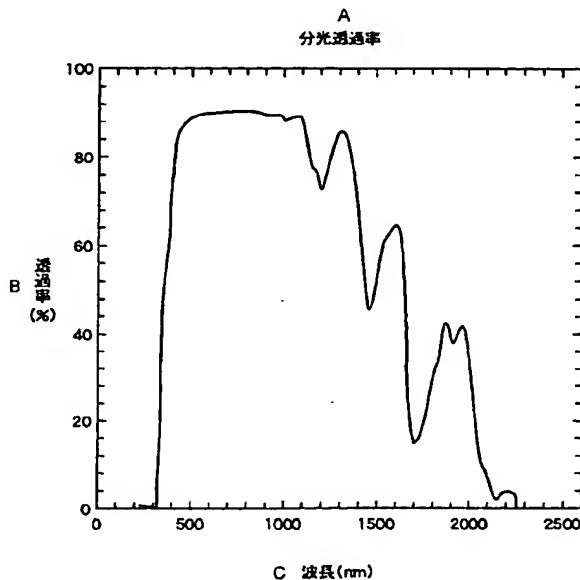
(10) 国際公開番号
WO 2004/009722 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 201/00, (72) 発明者; および
163/00, G02B 27/28, 7/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小日向 茂 (KOHINATA, Shigeru) [JP/JP]; 〒198-8601 東京都 青梅市 末広町 1-6-1 住友金属鉱山株式会社、電子事業本部内 Tokyo (JP). 志賀 大樹 (SHIGA, Daiki) [JP/JP]; 〒198-8601 東京都 青梅市 末広町 1-6-1 住友金属鉱山株式会社、電子事業本部内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/012995
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 12 日 (12.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-209754 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP
特願2002-353752 2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8716 東京都 港区 新橋 5-1 1-3 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 上田 章三 (UEDA, Shozo); 〒170-0013 東京都 豊島区 東池袋 1-4 8-10、2 5 山京ビル 901 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, NL).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

(続葉有)

(54) Title: THERMOSETTING ADHESIVE FOR OPTICAL USE, OPTICAL ISOLATOR ELEMENT MADE WITH THE ADHESIVE, AND OPTICAL ISOLATOR

(54) 発明の名称: 熱硬化型光学用接着剤とこの接着剤が適用された光アイソレータ素子および光アイソレータ



A...SPECTRAL TRANSMITTANCE
B...TRANSMITTANCE (%)
C...WAVELENGTH (nm)

(57) **Abstract:** A thermosetting adhesive for optical uses which gives a cured adhesive layer excellent in heat resistance and moisture resistance and highly transparent. It is a mixing type adhesive consisting mainly of a main ingredient and a hardener, and is characterized in that when heat-cured under film thickness conditions which enable the adhesive to perform its function, the adhesive gives a film having a visible light transmittance of 90% or higher. The main ingredient is characterized by comprising a silane-modified epoxy resin in which part or all of the active groups excluding the epoxy groups have been inactivated with a metal soap and a silane coupling agent has been bonded to at least one epoxy group. The hardener is characterized by comprising an amine compound or amide compound.

(続葉有)

WO 2004/009722 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

耐熱耐湿性に優れしかも透明度の高い本発明に係る熱硬化型光学用接着剤は、主剤と硬化剤を主成分とする混合型接着剤であって、接着剤として機能する膜厚条件下における熱硬化後の可視光の透過率が90%以上有することを特徴とする。また、上記主剤は、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により構成され、上記硬化剤は、アミン系化合物若しくはアミド系化合物により構成されていることを特徴とする。

明 細 書

熱硬化型光学用接着剤とこの接着剤が適用された光アイソレータ素子および光アイソレータ

5 技術分野

本発明は、エポキシ樹脂等の主剤とアミン系化合物等の硬化剤を主成分とする混合型の熱硬化型光学用接着剤に係り、特に、耐熱耐湿性に優れかつ透明度の高い熱硬化型光学用接着剤とこの接着剤が適用された光アイソレータ素子および光アイソレータに関するものである。

10

背景技術

光通信等において半導体レーザより出射した光の内、光ファイバ等により反射された光は再び半導体レーザへ戻ってくるが、この反射戻り光は、半導体レーザのモードホッピングを招き、レーザ発振光を不安定にする雑音の大きな発生原因となる。そのため、このような反射戻り光を抑制するために、ファラデー効果を利用した光アイソレータが使用されている。

15

第1図に光アイソレータの基本構成を示す。すなわち、この光アイソレータは、第1図(A)～(B)に示すように光軸線上に沿って配置され入射光の偏波面にその偏波面が一致する第一偏光子1と、この第一偏光子1の光出射側後方に配置され入射光の偏波面を45度回転せしめるファラデー回転子2と、このファラデー回転子2の光出射側後方に配置され上記第一偏光子1に対して45度傾いた偏波面を有する第二偏光子3とでその主要部が構成されている。

20

そして、上記ファラデー回転子2と第一偏光子1並びに第二偏光子3との間は光学系接着剤により張り合わされて光アイソレータ素子を構成し、かつ、この光アイソレータ素子とこの光アイソレータ素子のファラデー回転子2を飽和磁化させる永久磁石4が上記光学系接着剤を介しホルダー5に接着固定されて光アイソ

25

レータを構成している。

ところで、従来の光学系接着剤としては主剤としてエポキシ樹脂、硬化剤としてアミン系化合物を用いたものが知られている。

しかし、この種の従来の光学系接着剤には、硬化後の温度・湿度により硬化物
5 の変色、劣化が生じ易い欠点があり、上記光アイソレータを用いた 85℃ 85% RHでの 2000時間の恒温恒湿試験において光アイソレータ素子および永久磁石の上記ホルダーからの脱離が起こったり、ファラデー回転子と偏光子の剥離による光学的劣化が起こる等の問題があった。

本発明はこのような問題に着目してなされたもので、その課題とするところは、
10 耐熱耐湿性に優れかつ透明度の高い熱硬化型光学用接着剤を提供し、併せてこの接着剤が適用された光アイソレータ素子および光アイソレータを提供することにある。

そこで、本発明者等は従来における劣化原因について鋭意究明を行った。

そして、硬化後の温度・湿度により硬化物の変色、劣化が発生する原因は、主
15 剤であるエポキシ樹脂に対するアミン系硬化剤の配合割合が関係し、エポキシ樹脂 100重量部に対しアミン系硬化剤が 45重量部を超える割合で配合されていることにあることが判明した。尚、この解決策としてアミン系硬化剤の配合割合を少なくする方法が考えられるが、熱硬化が不十分となる別の問題を生ずるため
45 重量部以下に設定することは實際上困難であった。

20 また、恒温恒湿試験において光アイソレータ素子および永久磁石のホルダーからの脱離やファラデー回転子と偏光子の剥離による光学的劣化等が起こる原因は、無機系の光学素子と有機系のエポキシ樹脂との組合せが関係していることが判明した。尚、この解決策としてエポキシ樹脂のエポキシ基にシランカップリング剤を結合させ無機系光学素子に対する親和性を改善させるシラン変性処理が考えら
25 れるが、エポキシ樹脂にはエポキシ基以外に水酸基等の活性基部分も存在しエポキシ基のみにシランカップリング剤を結合させることが困難なため現実的には解

決困難であった。

そして、このような原因究明を行った後、更なる研究を継続したところ、上記シラン変性処理の際に金属石鹼を併存させた場合、シランカップリング剤をエポキシ樹脂のエポキシ基に対し選択的に反応させることが可能となり、併せて硬化剤
5 の配合割合も45重量部以下に低減できることを発見するに至った。本発明はこの様な技術的発見に基づき完成されたものである。

発明の開示

すなわち、本発明に係る熱硬化型光学用接着剤は、主剤と硬化剤を主成分とする混合型接着剤であって、かつ、接着剤として機能する膜厚条件下における熱硬化後の可視光の透過率が90%以上有することを特徴とするものである。
10

そして、上記主剤として、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂によりその主成分を構成するものが適用でき、また、上記硬化剤として、その主成分がアミン系化合物若しくはアミド系化合物により構成されるものが適用できる。尚、硬化剤の主成分を構成する上記アミン系化合物若しくはアミド系化合物としては、エポキシ樹脂との反応により内在アミンアダクト化されているものが望ましい。また、主剤のエポキシ樹脂に対する硬化剤の配合割合は、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部
15 が上記金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により主剤の主成分が構成されることを前提として、エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤20～45重量部の範囲に設定することが可能となる。
20

次に、本発明に係る光アイソレータ素子は、ファラデー回転子とこの両側に配置される第一偏光子と第二偏光子とでその主要部が構成され、ファラデー回転子と第一偏光子並びに第二偏光子間が本発明に係る上記熱硬化型光学用接着剤によ
25

り張り合わされていることを特徴とする。

また、本発明に係る光アイソレータは、光アイソレータ素子とこの光アイソレータ素子のファラデー回転子を飽和磁化させる永久磁石がホルダーに固定された光アイソレータであって、光アイソレータ素子と永久磁石が本発明に係る上記熱硬化型光学用接着剤によりホルダーに接着固定されていることを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

第1図（A）は光アイソレータの上面図、第1図（B）は光アイソレータの側面図。

第2図はビスフェノールA型エポキシ樹脂の化学構造式を示す説明図。

第3図は本発明に係る熱硬化型光学用接着剤の透過プロファイルを示すグラフ図。

第4図（A）は光学特性測定装置の概略構成説明図、第4図（B）は各レンズ系間に各サンプル（実施例並びに比較例に係る熱硬化型光学用接着剤を適用して得られた光アイソレータ素子）が挿入された光学特性測定装置の概略構成説明図。

第5図は実施例1および比較例3に係る熱硬化型光学用接着剤を適用して得られた光アイソレータ素子の温度・湿度履歴（温度85℃、湿度85%）をかけた後における光学特性（挿入損失）の変化を示すグラフ図。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を用いて本発明をより詳細に説明する。

まず、本発明に係る熱硬化型光学用接着剤は、上述したように主剤と硬化剤を主成分とする混合型接着剤であって、かつ、接着剤として機能する膜厚条件下における熱硬化後の可視光の透過率が90%以上有することを特徴とするものである。ここで、接着剤として機能する膜厚条件とは、深さ方向の測定が可能な工場

顕微鏡（例えば、オリンパス光学社製顕微鏡）により測定された上記接着剤層の膜厚が $2.0\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \text{mm}$ の範囲内にある条件をいう。そして、上記膜厚が $2.0\ \mu\text{m}$ 未満であると耐熱耐湿性が悪くなり、 $3.5\ \text{mm}$ を越えると可視光の透過率が上記数値条件より低下する。

- 5 そして、上記主剤としては、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂が挙げられる。

- ここで、本発明に適用できるエポキシ樹脂としては、1分子中に1個より多いエポキシ基を有するもので、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA等や、カテコール、レゾルシンなどの多価フェノールとエピクロルヒドリンを反応させて得られるポリグリシジルエーテルや、
10 p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフト香酸のようなヒドロキシカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるグリシジルエーテルエステルや、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸から得られるポリグリシジルエステル、
15 更にはノボラック型エポキシやエポキシ化ポリオレフィン等が例示される。また、本発明に用いられるエポキシ樹脂は液体に限ったものでなく、固体のエポキシ樹脂であつても希釈剤などと併用することで適用することができる。これらは単体でも複数混合して適宜用いることが可能であるが、上記エポキシ樹脂に下記のシランカップリング剤を事前に反応させてシラン変性エポキシ樹脂とすることにより
20 接合強度の向上と常温での保存安定性を増加させることが可能となる。

- 尚、エポキシ樹脂とシランカップリング剤を反応させるには、アルコールと少量の純水および微量の酢酸などの希有機酸を用い加温しながら攪拌後、減圧により余分な成分を取り除くことで脱水縮合反応を経て安定活性が得られるオリゴマーを得ることができる。そして、エポキシ樹脂とシランカップリング剤を反応させる際に金属石鹼を併存させることにより、シランカップリング剤をエポキシ樹脂のエポキシ基に対し選択的に反応させることが可能となる。
- 25

また、本発明で適用できるシランカップリング剤は、下記一般式（１）で表される有機珪素化合物であり、一般式（１）中、Xはビニル基、アミノアルキル基、エポキシアルキル基、メタクリルアルキル基等を示し、Rはメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシル基を示す。

5



尚、上記シラン変性エポキシ樹脂の好ましい形態としてはエポキシ樹脂との加熱反応によりエポキシ樹脂の分子構造の一部に金属石鹸が予め結合したシラン変性エポキシ樹脂、すなわち、エポキシ基以外の活性基部分（第２図において矢印 α で示す水酸基が例示される）の一部若しくは全部が金属石鹸により不活性化されたシラン変性エポキシ樹脂が挙げられる。

そして、適用できる金属石鹸としては、ナトリウム、カリウム等に加えて二価以上の金属、例えばアルミニウム、カルシウム、マンガン、鉛、錫、亜鉛等のアルカリ土類金属および重金属が、オクチル酸、ノニル酸、ステアリン酸、ナフテン酸等の有機酸と結合した有機酸塩が挙げられ、これらは単一でも複数混合して適用してもよい。

次に、上記硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、ポリオキシアルキレンジアミン、および、脂肪族ポリアミンとポリオキシアルキレンジアミン等の混合物が使用できる。しかし、硬化剤はこれらに限ったものでなく、硬化物の耐熱耐湿性、透明性が満足できれば、芳香族アミン、脂環族アミン等のアミン系、アミド系硬化剤の適用が可能である。ここで、アミン系、アミド系以外の硬化剤、例えばテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系は硬化後の耐熱耐湿において遊離酸を発生し、 BF_3 カチオン重合型系はルイス酸の遊離が懸念され、更にイミダゾール化合物系は硬化物の着色、ジシアンジアミド系は分解ガスによるボイドの発生が

- あり好ましくない。尚、本発明の好ましい形態としては、硬化剤としてのアミン系化合物若しくはアミド系化合物が、エポキシ樹脂との反応により内在アミンアダクト化されていることが好ましい。すなわち、アミン系化合物若しくはアミド系化合物における末端アミノ基の活性水素の一部を事前にエポキシ化合物と反応
- 5 させる変性を行う（すなわち内在アミンアダクト化する）ことで分子量の最適化による保存安定性と硬化温度の低下、更には接合強度の安定を付与できる利点を有する。そして、これらのものは、エポキシ樹脂当量以上の硬化剤を蟻酸、酢酸等の有機酸水溶液中で室温にて反応させ、希アンモニアガス等に触れさせて中和させた後、アルコールと水で洗浄を行い減圧乾燥させることで得られる。また、
- 10 主剤のエポキシ樹脂に対する硬化剤の配合割合は、上述したようにエポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が上記金属石鹸により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により主剤の主成分が構成されることを前提として、エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤20～45重量部の範囲に設定することが可能となる。
- 15 次に、希釈剤は、特に必須の成分ではないが、適当な作業性を維持するために必要な場合、過度に加えると硬化物の耐熱性を劣化させ、硬化時のボイド（空隙）、分離、染みだしを発生させるので扱いに注意を要する。そして、希釈剤の種類は、接着剤の使用用途により添加量は規定しないが、希釈効率が高く、相溶性に優れ、吸湿性や毒性の無いものが望ましい。
- 20 また、本発明の用途において必要に応じてアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂等の添加により透明性、熱膨張係数の調整、応力緩和性を加味することも可能であり、添加剤の利用を妨げるものではない。また、紫外線吸収剤、界面活性剤、相溶化剤、着色防止剤、等のいわゆる鼻薬も添加することができる。
- 25 そして、本発明に係る熱硬化型光学用接着剤は、例えば第1図に示した光アイソレータ素子や光アイソレータの製造などに用いられる。この接着剤の塗布は、

主剤（樹脂）と硬化剤を指定の割合で攪拌混合した後、ディスペンサー、印刷、スタンピングなどの手段が適宜利用できる。

次に、本発明の実施例について具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

5 〔実施例 1〕

主剤

 エポキシ樹脂（ビスフェノール A 型「EPIKOTE 823」：シェル社製 エポキシ樹脂登録商標）100 重量部に対し、メタノールと微量の蟻酸（または酢酸）を加え、混合攪拌した後、温度 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ の条件で有機溶剤に溶かした 0.5 重量部のオクチル酸スズを混合した。

 混合後、 60°C 程度の条件で加温、攪拌し、その後、常温に戻しかつ純水を加え真空攪拌によりアルコール（メタノール）、水および蟻酸（または酢酸）を除去する。

 次に、 γ グリシドキシトリメトキシシラン 5 重量部と、アルコール系溶剤および純水を若干加え、 $60 \pm 20^\circ\text{C}$ で真空攪拌脱泡を行った後、冷却器を使い徐々に冷却して、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも 1 のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂を得た。

硬化剤

20 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 重量部に、メンセンジアミン（MDA）60 重量部を加え、15 重量%酢酸水溶液中で $60 \pm 5^\circ\text{C}$ で混合攪拌した後、室温に戻し、10 重量%アンモニア水にて中和させ、更に水とメタノールにて洗浄を行った後、減圧蒸留を行い、MDA アダクトを得た。

25 この MDA アダクト 40 重量部にポリオキシアルキレンジアミンを 60 重量部混合し窒素ガス中で混合攪拌を行い硬化剤とした。

 そして、主剤：硬化剤の重量割合を 100：25 として実施例 1 に係る熱硬化

型光学用接着剤を得た。

尚、第3図は、実施例1に係る熱硬化型光学用接着剤のマイクロメータを使用して測定した膜厚 3 ± 0.2 (mm)の熱硬化膜における波長200～2600 (nm)に対する透過プロファイルを示す。

- 5 そして、この透過プロファイルから、実施例1に係る熱硬化型光学用接着剤の可視光透過率が90%以上有していることが確認される。

すなわち、第3図の透過プロファイルから、可視光の波長範囲では透過率90%以上、光通信で使用する波長1310 (nm)では透過率90%程度、光通信で使用する波長1550 (nm)では透過率60%程度を有していることが確

- 10 認される。

尚、後述する耐熱耐湿性試験の温度・湿度履歴(温度85℃、湿度85%)をかけた場合でも、光通信で使用する波長1310 (nm)で透過率90%弱を有し、また、光通信で使用する波長1550 (nm)で若干低下して透過率50%程度を有していた。

- 15 尚、透過プロファイルは、日立製作所(株)製分光光度計(U-4000)を用いて測定している。

〔実施例2〕

主剤：硬化剤の重量割合を100：40とした以外は実施例1と同様にして実施例2に係る熱硬化型光学用接着剤を得た。

- 20 〔実施例3〕

実施例1の主剤80重量部に、ビスフェノールF型エポキシ樹脂20重量部を加え、攪拌混合して主剤とした。

そして、この主剤と実施例1の硬化剤を、主剤：硬化剤の重量割合を100：25として実施例3に係る熱硬化型光学用接着剤を得た。

- 25 〔実施例4〕

金属石鹼として「オクチル酸スズ」に代えて「ナフテン酸銅」を適用した以外

は実施例 1 と同様にして実施例 4 に係る熱硬化型光学用接着剤を得た。

〔比較例 1〕

主剤：硬化剤の重量割合を 100 : 15 とした以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 に係る熱硬化型光学用接着剤を得た。

5 〔比較例 2〕

主剤：硬化剤の重量割合を 100 : 55 とした以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 に係る熱硬化型光学用接着剤を得た。

〔比較例 3〕

10 エポキシ樹脂（ビスフェノール A 型「EPIKOTE 828」：シェル社製 エポキシ樹脂登録商標）を主剤とし、かつ、内在アミンアダクト化されていないメンセンジアミン（MDA）を硬化剤とすると共に、主剤：硬化剤の重量割合を 100 : 55 とした比較例 3 に係る熱硬化型光学用接着剤（すなわち、従来例に係る熱硬化型光学用接着剤）を得た。

〔比較例 4〕

15 金属石鹼であるオクチル酸スズを配合しない以外は実施例 1 と同様にして比較例 4 に係る熱硬化型光学用接着剤を得た。

〔比較例 5〕

20 実施例 1 に係る熱硬化型光学用接着剤を適用すると共に、光学特性と耐熱耐湿性試験を評価するための以下に示す評価試料の接着剤層の膜厚が「5.0 ± 0.1 mm」である以外は実施例 1 の場合と同様にして評価試料を作成した。

〔比較例 6〕

25 実施例 1 に係る熱硬化型光学用接着剤を適用すると共に、光学特性と耐熱耐湿性試験を評価するための以下に示す評価試料の接着剤層の膜厚が「1.0 ± 0.5 μm」である以外は実施例 1 の場合と同様にして評価試料を作成した。

（評価試料の作成および評価試験）

光学特性

第1図に示した光アイソレータ素子および光アイソレータを各実施例並びに比較例に係る熱硬化型光学用接着剤を適用して製造し、かつ、第4図(A)に示す光源、光ファイバ(SMF)、光入射側レンズ系、光出射側レンズ系、光ファイバ(SMF)およびパワーメータとでその主要部が構成される光学特性測定装置を用いて各実施例並びに比較例に係る熱硬化型光学用接着剤を適用して製造された光アイソレータの挿入損失およびアイソレーションを測定した。

すなわち、第4図(B)に示すように上記光入射側レンズ系と光出射側レンズ系の間にサンプル(第一偏光子1/膜厚 0.5 ± 0.1 mmの接着剤層/ファラデー回転子2/膜厚 0.5 ± 0.1 mmの接着剤層/第二偏光子3とで主要部が構成される光アイソレータ素子)を挿入し、挿入損失およびアイソレーションを測定している。

そして、「ASTM-D-524試験」における数値を基準として光学特性の良否を判定した。結果を以下の第1表と第2表に示す。

尚、判定基準は以下の通りである。

- 15 判定基準 ◎: 卓越して良好
○: 実用可能程度
×: 実用不可

尚、実施例1に係る熱硬化型光学用接着剤と比較例3に係る熱硬化型光学用接着剤については、以下に示す耐熱耐湿性試験の温度・湿度履歴(温度 85°C 、湿度 85%)をかけた後における光学特性(挿入損失)、すなわち、恒温恒湿試験の光学特性(挿入損失)も測定している。その結果を、第5図に示す。

耐熱耐湿性試験

ホルダー5と同材質であるSUS基板上に各実施例並びに比較例に係る熱硬化型光学用接着剤を適用してファラデー回転子チップ(1.0 mm角、厚さ 0.5 mm)を接着固定し、 120°C に加熱したオープンに2時間放置して熱硬化させ、評価試料とした。温度 85°C 、湿度 85% 、2000時間の温度・湿度履歴をか

けた評価試料と、温度・湿度履歴をかけていない評価試料を、それぞれ25℃においてプッシュプルゲージを用いて水平方向にチップを押圧し、その剥離強度（N：ニュートン）を測定した。そして、以下の式（1）より得られる値Aにより判定を行った。

$$5 \quad A = \left[\text{温度・湿度履歴をかけた評価試料の剥離強度 (N)} \right] \div \left[\text{温度・湿度履歴をかけていない評価試料の剥離強度 (N)} \right] \times 100 (\%)$$

式（1）

- 判定基準 ◎：A＝80%以上
○：A＝65%以上80%未満
△：A＝50%以上65%未満
×：A＝50%未満
- 10

可使時間の良否

室温（25℃）において主剤と硬化剤を混合し、混合直後の粘度の2倍までになる時間を測定した。

- 15 判定基準 ◎：3時間以上
○：2時間以上～3時間未満
△：1時間以上～2時間未満
×：1時間未満

第 1 表

試料番号				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
接着剤組成	主剤 (a)	エポキシ樹脂		100	100	80/20	100
		シランカップリング剤		5	5	5	5
		金属石鹸	種類	オクチル酸スズ	オグチル酸スズ	オクチル酸スズ	ナフテン酸銅
			重量比	0.5	0.5	0.5	0.5
	(a)：硬化剤の重量比			100 ：25	100 ：40	100 ：25	100 ：25
評価試料の 接着剤層膜厚 (mm)				0.5	0.5	0.5	0.5
特性	光学特性			◎	◎	◎	◎
	耐熱耐湿性			◎	◎	◎	◎
	可使時間の良否			◎	◎	◎	◎

第2表

5

10

試料番号				比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
接着剤組成	主剤 (a)	エポキシ樹脂		100	100	100	100	100	100
		シランカップリング剤		5	5	0	5	5	5
		金属石鹸	種類	オクチル酸スズ	オクチル酸スズ			オクチル酸スズ	オクチル酸スズ
			重量比	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5
	(a) : 硬化剤の重量比		100 : 15	100 : 55	100 : 55	100 : 25	100 : 25	100 : 25	
評価試料の接着剤層膜厚 (mm)				0.5	0.5	0.5	0.5	5	0.001
特性	光学特性			○	×	×	○	○	◎
	耐熱耐湿性			△	○	×	△	◎	×
	可使時間の良否			◎	×	○	◎	◎	◎

[確認]

1. 第1表と第2表に記載された特性の評価から各実施例に係る熱硬化型光学用接着剤は、比較例に係る熱硬化型光学用接着剤と較べて光学特性、耐熱耐湿性、可使時間の良否についてその優位性が確認される。

20 尚、比較例1は「主剤：硬化剤の重量割合が100：15」に設定され、硬化剤の重量割合が20重量部以下であることから各実施例に比べて耐熱耐湿性に難（△）があり、比較例2は「主剤：硬化剤の重量割合が100：55」に設定され、硬化剤の重量割合が45重量部を超えることから各実施例に比べて光学特性に難（×）がありかつ可使時間も否（×）となっていることが確認される。

25 また、比較例3は従来例に係る熱硬化型光学用接着剤であり硬化剤の重量割合が45重量部を超えることから各実施例に比べて光学特性に難（×）があり、か

つ、無機光学素子（ファラデー回転子チップ）との親和性が劣ってしまい各実施例に比べて耐熱耐湿性に難（×）となっている。

また、比較例 4 は金属石鹼であるオクチル酸スズが配合されていないことからエポキシ基に加えてエポキシ基以外の活性基部分にもシランカップリング剤のγ
5 グリシドキシトリメトキシシランが結合してしまい、その結果、各実施例に比べて耐熱耐湿性に難（△）がありかつ光学特性も各実施例に比べて劣（○）っていることが確認される。

また、比較例 5 と比較例 6 は、実施例 1 に係る熱硬化型光学用接着剤をそれぞれ適用しているため可使時間は共に各実施例と同様の評価（◎）であるが、その
10 接着剤層の膜厚が比較例 5 において「 $5.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ 」、比較例 6 において「 $1.0 \pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 」と所定の膜厚条件を満たしていないため、比較例 5 では各実施例に較べて光学特性が劣（○）り、比較例 6 では耐熱耐湿性が劣（×）っていることが確認される。

2. 第 5 図のグラフ図に示す恒温恒湿試験の結果から確認されるように、実施例
15 1 に係る熱硬化型光学用接着剤を適用した場合、温度・湿度履歴（温度 85°C 、湿度 85% ）をかけた後においても光学特性（挿入損失）が劣化し難いのに対し、比較例 3 の従来例に係る熱硬化型光学用接着剤を適用した場合、温度・湿度履歴（温度 85°C 、湿度 85% ）をかけた後における光学特性（挿入損失）が著しく劣化していることが確認できる。

20

産業の利用可能性

以上のように、本発明に係る熱硬化型光学用接着剤は、硬化後における硬化物の耐熱耐湿性並びに透明度に優れているため、例えば、この接着剤を光アイソレータ素子や光アイソレータに適用した場合、接着剤の劣化に起因した光アイソレータ素子および永久磁石のホルダーからの脱離、ファラデー回転子と各偏光子の剥離による光学的劣化が起こり難い効果を有すると共に、生産工程の省力化によ

25

るコスト低減が図れる効果を有する。従って、例えば光アイソレータ素子や光アイソレータ等光学部品の製造に利用される光学用接着剤として適用するのに適している。

請 求 の 範 囲

1. 主剤と硬化剤を主成分とする混合型接着剤であつて、かつ、接着剤として機能する膜厚条件下における熱硬化後の可視光の透過率が90%以上有することを特徴とする熱硬化型光学用接着剤。
2. エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹸により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により上記主剤の主成分が構成されると共に、上記硬化剤の主成分がアミン系化合物若しくはアミド系化合物により構成されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱硬化型光学用接着剤。
3. 上記硬化剤の主成分を構成するアミン系化合物若しくはアミド系化合物が、エポキシ樹脂との反応により内在アミンアダクト化されていることを特徴とする請求の範囲第2項記載の熱硬化型光学用接着剤。
4. 主剤のエポキシ樹脂100重量部に対する硬化剤の配合割合が、硬化剤20～45重量部の範囲に設定されていることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項記載の熱硬化型光学用接着剤。
5. ファラデー回転子とこの両側に配置される第一偏光子と第二偏光子とでその主要部が構成される光アイソレータ素子において、
ファラデー回転子と第一偏光子並びに第二偏光子間が請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の熱硬化型光学用接着剤により張り合わされていることを特徴とする光アイソレータ素子。

6. 上記光アイソレータ素子とこの光アイソレータ素子のファラデー回転子を飽和磁化させる永久磁石がホルダーに固定された光アイソレータにおいて、

光アイソレータ素子と永久磁石が請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の熱硬化型光学用接着剤によりホルダーに接着固定されていることを特徴とする

5 光アイソレータ。

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲 [2003年9月30日(30.09.03) 国際事務局受理: 出願当初の請求の範囲1、3-6は補正された; 出願当初の請求の範囲2は取り下げられた; (2頁)]

1. (補正後) 主剤と硬化剤を主成分とする混合型接着剤であって、接着剤として機能する膜厚条件下における熱硬化後の可視光の透過率が90%以上有すると共に、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹸により不活性化されかつ少なくとも1のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により上記主剤の主成分が構成され、かつ、上記硬化剤の主成分がアミン系化合物若しくはアミド系化合物により構成されていることを特徴とする熱硬化型光学用接着剤。
5
2. (削除)
3. (補正後) 上記硬化剤の主成分を構成するアミン系化合物若しくはアミド系化合物が、エポキシ樹脂との反応により内在アミンアダクト化されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の熱硬化型光学用接着剤。
10
15
4. (補正後) 主剤のエポキシ樹脂100重量部に対する硬化剤の配合割合が、硬化剤20~45重量部の範囲に設定されていることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項記載の熱硬化型光学用接着剤。
20
5. (補正後) ファラデー回転子とこの両側に配置される第一偏光子と第二偏光子とでその主要部が構成される光アイソレータ素子において、
ファラデー回転子と第一偏光子並びに第二偏光子間が請求の範囲第1項、第3項、第4項のいずれかに記載の熱硬化型光学用接着剤により張り合わされていることを特徴とする光アイソレータ素子。
25

6. (補正後) 上記光アイソレータ素子とこの光アイソレータ素子のファラデー回転子を飽和磁化させる永久磁石がホルダーに固定された光アイソレータにおいて、

- 光アイソレータ素子と永久磁石が請求の範囲第1項、第3項、第4項のいずれかに記載の熱硬化型光学用接着剤によりホルダーに接着固定されていることを特徴とする光アイソレータ。
- 5

条約 19 条に基づく説明書

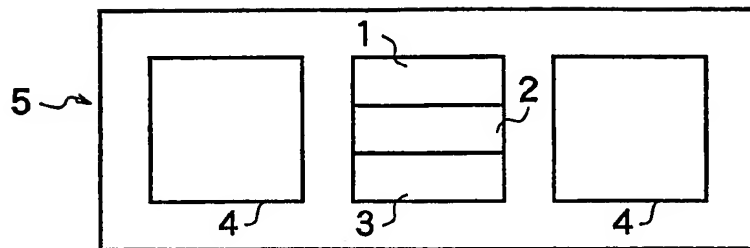
請求の範囲第 1 項は、主剤と硬化剤を主成分としかつ接着剤として機能する膜厚条件下における熱硬化後の可視光の透過率が 90%以上有する本発明に係る熱硬化型光学用接着剤が、エポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも 1 のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により上記主剤の主成分が構成され、上記硬化剤の主成分がアミン系化合物若しくはアミド系化合物により構成されていることを明確にした。

各引用例には、主剤と硬化剤を主成分とする熱硬化型光学用接着剤においてエポキシ基以外の活性基部分の一部若しくは全部が金属石鹼により不活性化されかつ少なくとも 1 のエポキシ基にシランカップリング剤が結合されたシラン変性エポキシ樹脂により上記主剤の主成分が構成される接着剤について記載は皆無である。

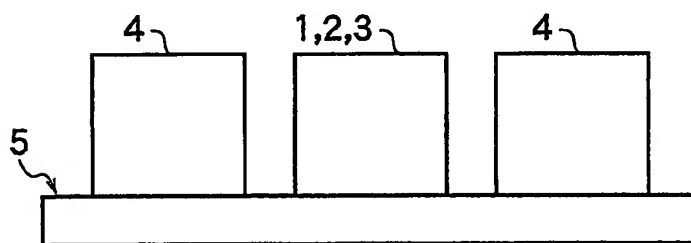
本発明に係る熱硬化型光学用接着剤は、硬化後における硬化物の耐熱耐湿性並びに透明度に優れているため、この接着剤を光アイソレータ素子や光アイソレータに適用した場合、接着剤の劣化に起因した光アイソレータ素子および永久磁石のホルダーからの脱離、ファラデー回転子と各偏光子の剥離による光学的劣化が起こり難い効果を有している。

第 1 図

(A)

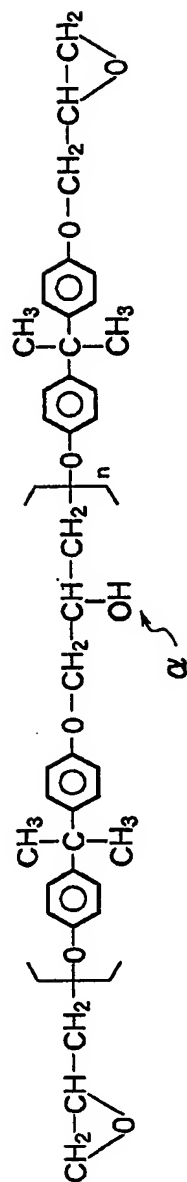


(B)



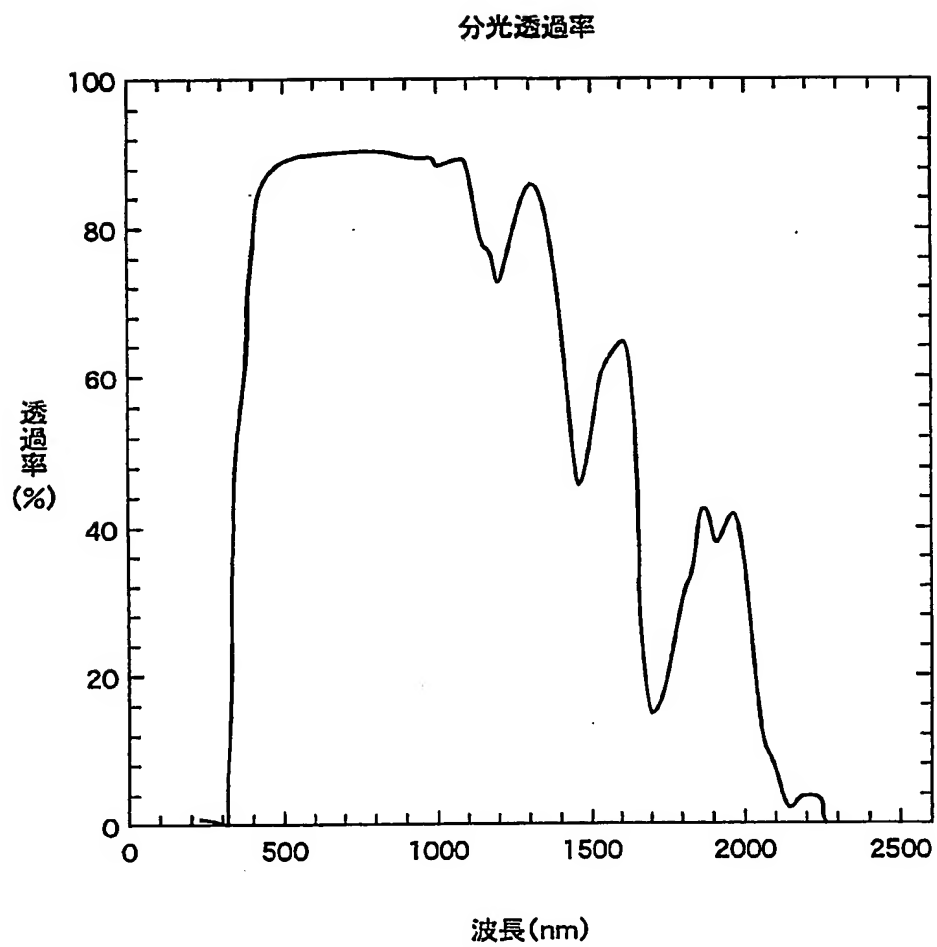
2 / 5

第 2 図



3 / 5

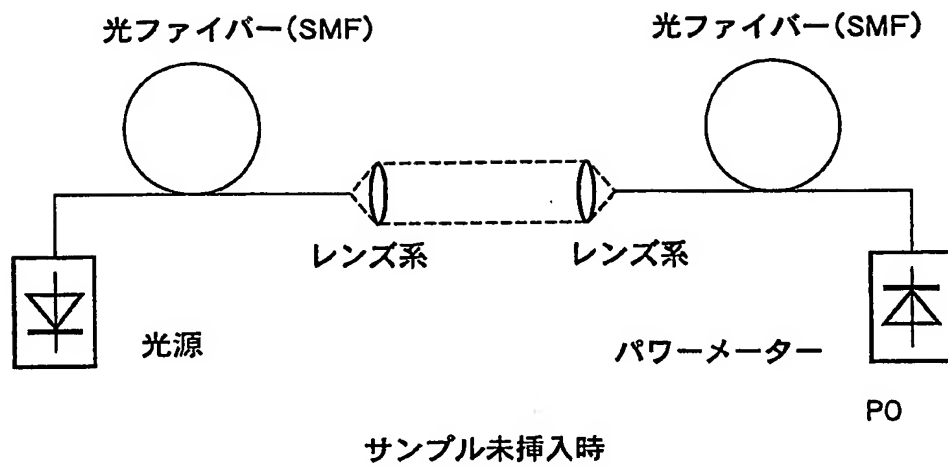
第 3 図



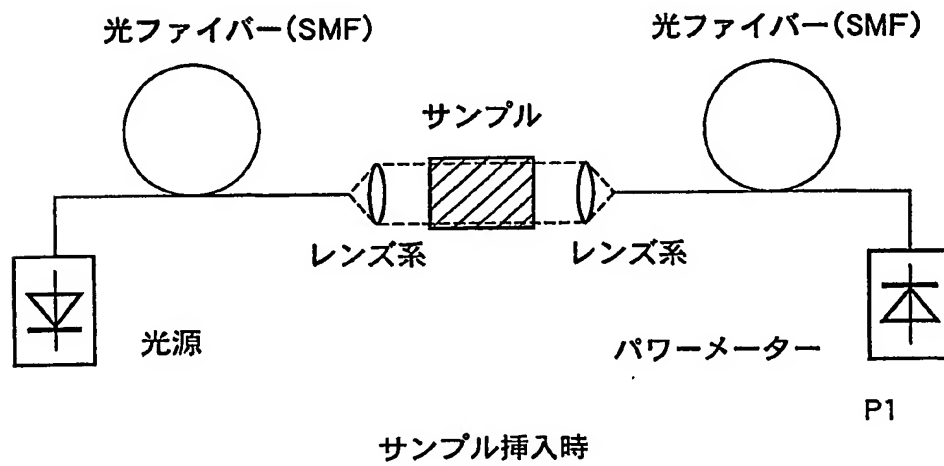
4 / 5

第 4 図

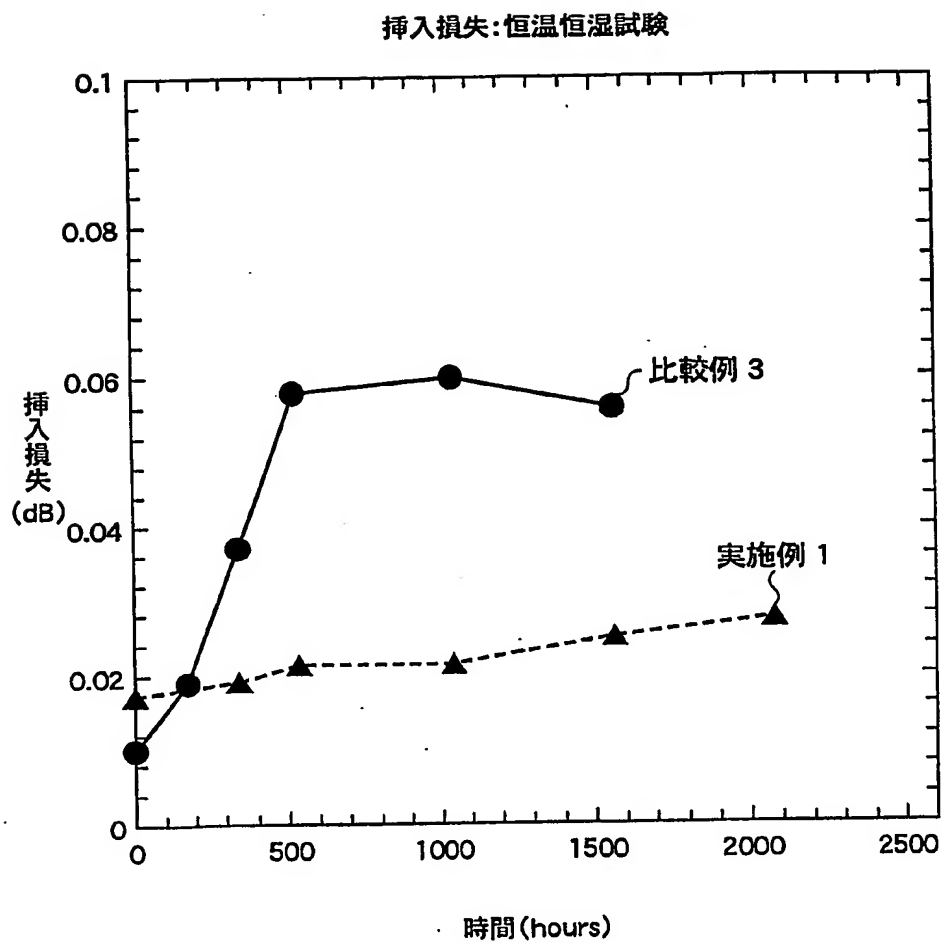
(A)



(B)



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J201/00, C09J163/00, G02B27/28, G02B7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J201/00, C09J163/00, G02B27/28, G02B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-144089 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims; Par. Nos. [0032] to [0034] (Family: none)	1-4 5, 6
X Y	JP 6-73359 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 15 March, 1994 (15.03.94), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-4 5, 6
X Y	JP 5-257025 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 08 October, 1993 (08.10.93), Claims; Par. Nos. [0012] to [0021] (Family: none)	1-4 5, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 March, 2003 (25.03.03)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2003 (22.04.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. .
X Y	JP 62-290783 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 December, 1987 (17.12.87), Claims; table 1 (Family: none)	1-4 5, 6
Y	JP 2001-21838 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims (Family: none)	5, 6
Y	JP 2000-249983 A (Tokin Corp.), 14 September, 2000 (14.09.00), Claims (Family: none)	5, 6
Y	WO 00/17698 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims; example 1 & EP 1112528 A1 & US 6421176 A & JP 2000-155289 A	5, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. .
X Y	JP 62-290783 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 December, 1987 (17.12.87), Claims; table 1 (Family: none)	1-4 5, 6
Y	JP 2001-21838 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims (Family: none)	5, 6
Y	JP 2000-249983 A (Tokin Corp.), 14 September, 2000 (14.09.00), Claims (Family: none)	5, 6
Y	WO 00/17698 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims; example 1 & EP 1112528 A1 & US 6421176 A & JP 2000-155289 A	5, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12995

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter of claims 1-4 in this international application is not novel because it is disclosed in the document shown in the attached sheet. This subject matter is not hence considered to have a special technical feature. The subject matter of claims 5 and 6 involves use of the adhesive of claims 1-4. In claims 5 and 6, however, the adhesive is used for an optical isolator element, which is not a well known application of adhesives. It is not hence considered that the subject matter of claims 5 and 6 has the same special technical feature as that of claims 1-4. Therefore, claims 1-4 and claims 5 and 6 are not considered to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J201/00, C09J163/00, G02B27/28, G02B7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J201/00, C09J163/00, G02B27/28, G02B7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2000-144089 A (株式会社巴川製紙所) 200 0.05.26, 特許請求の範囲, 段落【0032】-【003 4】 (ファミリーなし)	1-4 5, 6
X Y	J P 6-73359 A (日本電信電話株式会社) 1994.0 3.15, 特許請求の範囲, 段落【0022】 (ファミリーなし)	1-4 5, 6
X	J P 5-257025 A (旭化成工業株式会社) 1993.1	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.03.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄利

4 V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	0. 08, 特許請求の範囲, 段落【0012】－【0021】 (ファミリーなし)	5, 6
X	JP 62-290783 A (三菱レイヨン株式会社) 198	1-4
Y	7. 12. 17, 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 2001-21838 A (信越化学工業株式会社) 200 1. 01. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 2000-249983 A (株式会社トーキン) 200 0. 09. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5, 6
Y	WO 00/17698 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 2000. 03. 30, CLAIMS, Example 1 & EP 1112528 A1 & US 6421176 A & JP 2000-155289 A	5, 6

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

この国際出願の請求の範囲1-4に係る発明は、別紙に記載の文献に開示されているから新規性を有さず、特別な技術的特徴を有するものとは認められない。そして、請求の範囲5ないし6に係る発明は、請求の範囲1-4に係る発明の接着剤を使用したものであっても、接着剤の用途として周知でない光アイソレータ素子において使用されるものであり、請求の範囲1-4に係る発明におけるものと特別な技術的特徴の点を一にするものとは認められず、単一の発明の概念を構成するものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.